

DOCKET NO.: 264200US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Michiei NAKAMURA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/08204

INTERNATIONAL FILING DATE: June 11, 2004

FOR: IMAGE-RECORDING, HYDROPHILIC COLORANTS, IMAGE-RECORDING, WATER-BASED COLORING COMPOSITIONS, IMAGE-RECORDING METHOD, AND IMAGE-RECORDING SYSTEMS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

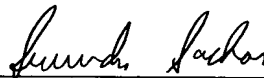
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2003-167523	12 June 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/08204. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

## TENT COOPERATION TREATY

PCT/JP2004/008204 24 JAN 2005

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

YOSHIDA, Katsuhiro  
AKOSU BUILDING, 30, Kanda Sakuma-  
cho 3-chome, Chiyoda-ku Tokyo  
1010025  
Japan

Date of mailing (day/month/year) 21 September 2004 (21.09.2004)	
Applicant's or agent's file reference PCT-34-DN	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/JP2004/008204	International filing date (day/month/year) 11 June 2004 (11.06.2004)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 12 June 2003 (12.06.2003)
Applicant DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD. et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a **priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable) An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a **priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
12 June 2003 (12.06.2003)	2003-167523	JP	12 Augu 2004 (12.08.2004)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.90.90

Authorized officer

Patrick BLANCO (Fax 338 9090)

Telephone No. (41-22) 338 8702

Rec'd PCT/PTO 24 JAN 2005

PCT/JP 2004/008204

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

17.6.2004

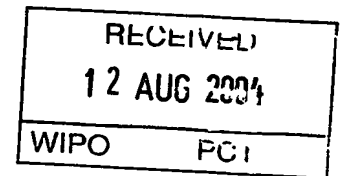
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 6月12日

出願番号  
Application Number: 特願2003-167523  
[ST. 10/C]: [JP 2003-167523]

出願人  
Applicant(s): 大日精化工業株式会社

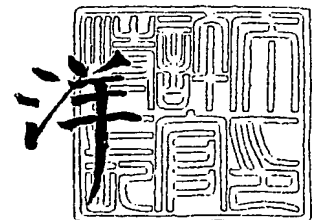


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3066854

【書類名】 特許願

【整理番号】 DN0612

【提出日】 平成15年 6月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00  
C09B 31/02

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

【氏名】 中村 道衛

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

【氏名】 小磯 英之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

【氏名】 坂井 尚之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

【氏名】 座間 義之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

【氏名】 野上 敦

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目 7 番 6 号 大日精化工  
業株式会社内

【氏名】 嶋中 博之

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目 7 番 6 号 大日精化工  
業株式会社内

【氏名】 佐々木 誠七

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目 7 番 6 号 大日精化工  
業株式会社内

【氏名】 西勝 宏明

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002820

【氏名又は名称】 大日精化工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100081787

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 小山 輝晃

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053730

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701509

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像記録用親水性色素、着色組成物、画像記録方法及び画像記録装置

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 色素と媒体よりなる画像記録用水性着色組成物に使用される色素が、下記の一般式（1）で表される顔料分子構造に親水性基を連結した親水性色素であり、該一般式（1）において「顔料分子構造」はそれ自身親水性基を有しない疎水性色素分子の残基を示し、「共鳴遮断連結基」は該顔料分子構造と親水性基を連結すると共に該顔料分子構造に「親水性基」の影響を遮断する機能を有する残基であり、「親水性化合物残基」はアニオン性、カチオン性及び／又はノニオン性の親水性基を有する反応性化合物の残基であることを特徴とする画像記録用親水性色素。

「顔料分子構造」－「共鳴遮断連結基」－「親水性化合物残基」 （1）

【請求項 2】 請求項 1 に記載の疎水性色素分子が、フタロシアニン系、アンスラキノ系、ペリレン系、ペリノン系、ジオキサジン系、キナクリドン系、ジケトピロロピロール系、インジゴ・チオインジゴ系、キノフタロン系、イソインドリノン系、金属錯体系、アゾ系、高分子アゾ系、アゾメチン基を含むアゾ系及びアゾメチン系顔料分子構造からなる群から選ばれた顔料分子構造を有する疎水性色素である請求項 1 に記載の画像記録用親水性色素。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の共鳴遮断連結基が、アルキレン基、s-トリアジニル基、s-トリアジニルー（2，4-）ジアミノ基、s-トリアジニル（2，4-）ジオキシ基、s-トリアジニルー（2-）アミノ（4-）オキシ基、s-トリアジニルー（2，4-）ジアミノアルキル基、s-トリアジニルー（2-）アミノアルキルー（4-）オキシ基からなる群から選ばれた共鳴遮断連結基である請求項 1 に記載の画像記録用親水性色素。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の画像記録用親水性色素と媒体、必要により更に親水性重合体や界面活性剤、消泡剤、防腐剤、ノズル乾燥防止剤などの公知の添加剤よりなることを特徴とする画像記録用水性着色組成物。

【請求項 5】 請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の画像記録用親水性色素あるいは請求項 4 の画像記録用水性着色組成物を使用して画像記録を行なうことを特徴とする画像記録方法。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の画像記録方法によって得られた画像記録物。

【請求項 7】 画像記録材として請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の画像記録用親水性色素あるいは請求項 4 の画像記録用水性着色組成物を搭載する画像記録装置。

【請求項 8】 請求項 7 に記載の画像記録装置が水性インクジェットプリンターである請求項 7 に記載の画像記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、画像記録用親水性色素、画像記録用水性着色組成物、それらを使用した画像記録方法及び画像記録装置に関し、さらに詳しくは被記録体上に、中でも光沢紙、アート紙などのコート紙に画像を形成するに際しては、彩度、光沢、濃度などの印字画質が良好であり、耐光性、摩擦性などの印字品質の優れ、また、画像記録用インクとしても長期保存性、機上安定性などの物性に優れた画像記録用親水性色素、画像記録用水性着色組成物、それらを使用した画像記録方法及び画像記録装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、インクジェットプリンターは液体インクを使用する代表的画像記録装置としては広く普及している。更に、インクジェットプリンターの高品質化により用途も一般文書記録、カラー文書記録、カラー年賀状作成、カラー写真印画、大型図面作成、大型広告描画用などにと広がり、また使用者についても事務用、業務用のみならず個人用画像記録へと利用者が広がり、更に印刷工業分野のコンピューター・ツー・プレートの発展に伴い、簡易印刷用、校正刷り用などの一般印刷用途へと多岐に亘ってきている。

【0003】

**【発明が解決しようとする課題】**

そのような背景から被記録体上に、特に光沢紙、アート紙などのコート紙に画像を形成するに際しては、彩度、光沢、濃度などの印字画質が良好であり、耐光性、摩擦性などの印字品質に優れ、また、画像記録用インクとしても長期保存性、機上安定性などの物性に優れた画像記録用親水性色素が要求された。

インクジェットインクとして水溶性染料を使用することで彩度、光沢、濃度などについては印字直後では良好な印字画質が得られている。これらの水溶性染料としては従来木綿繊維の染色などに使用されてきた直接染料あるいはナイロン繊維の染色などに使用されてきた酸性染料が使用された。これらの染料は水に溶解させて木綿糸やナイロン糸の繊維を染着させるために色素分子の骨格に直接スルホン基やカルボキシル基などの水溶性基を結合させている。これらのスルホン基やカルボキシル基は色素の助色団として発色団に直接的に影響を及ぼし、また、織布への染色面では重要な染着作用を機能しているが、色素の堅牢性の面では耐光堅牢性を著しく低下させるという欠点をもたらしめている。同様に、油溶性染料に見られるスルホンアミド基も耐光堅牢性を著しく低下させている。

また、顔料の水性分散液を使用したインキインクジェットインクにおいても鮮明性、色の冴え、色濃度などの向上を図るため、インク中の顔料粒子の微細化が進んだが、染料と比べ十分な効果を示しているとは言えなかった。

**【0004】**

本発明者らはかかる問題点を解決すべく鋭意研究した結果、顔料分子構造に共鳴遮断連結基を介して親水性基を連結した親水性色素が水媒体に十分な溶解力を有し、且つ耐光堅牢性などへの影響が低く、物性に優れていることを見出した。

本発明者らはかかる知見に基づき、画像記録用水性着色組成物、特にインクジェットプリンター用の水性画像記録用インクにおいて、彩度、光沢、濃度などの印字画質が良好であり、耐光性、摩擦性などの印字品質の優れ、また、画像記録用インクとしても長期保存性、機上安定性などの物性に優れた画像記録用親水性色素の提供を目的として更に検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

**【0005】****【課題を解決するための手段】**



即ち、本発明は、色素と媒体よりなる画像記録用水性着色組成物に使用される色素が、下記の一般式（１）で表される顔料分子構造に親水性基を連結した親水性色素であり、該一般式（１）において「顔料分子構造」はそれ自身親水性基を有しない疎水性色素分子の残基を示し、「共鳴遮断連結基」は該顔料分子構造と親水基を連結すると共に該顔料分子構造に「親水性基」の影響を遮断する機能を有する残基であり、「親水性化合物残基」はアニオン性、カチオン性及び／又はノニオン性の親水基を有する反応性化合物の残基であることを特徴とする画像記録用親水性色素、画像記録用水性着色組成物、それらを使用した画像記録方法及び画像記録装置である。

「顔料分子構造」－「共鳴遮断連結基」－「親水性化合物残基」 （１）

【0006】

【発明の実施の形態】

以下に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。

本発明を特徴づけるこの顔料分子構造とは、それ自身親水性基を有しない、色素分子構造の大きい疎水性色素分子の残基を示し、具体的にはフタロシアニン系、アンスラキノ系、ペリレン系、ペリノン系、ジオキサジン系、キナクリドン系、ジケトピロロピロール系、インジゴ・チオインジゴ系、キノフタロン系、イソインドリノン系、金属錯体系、アゾ系、高分子アゾ系、アゾメチン基を含むアゾ系及びアゾメチン系顔料分子構造からなる群から選ばれた顔料分子構造を有する疎水性色素の残基を示す。

【0007】

疎水性色素としては上記した顔料分子あるいは顔料類似の化学構造を有する色素分子（以下、併せて顔料と称する。）から選択される。顔料の耐光堅牢性は８級から１級の区分ないしはＥ級、ＶＧ級、Ｇ級、Ｆ級、Ｐ級で表示されるが、使用される顔料としては６級あるいはＧ级以上、好ましくは７級あるいはＶＧ级以上、更に好ましくは８級あるいはＥ級以上の顔料が選択される。顔料の耐光性は顔料の分子構造で堅牢性の高いものの他、顔料分子の結晶構造形成により堅牢な顔料及び顔料粒子の大きさによるものがあるが、顔料の分子構造で堅牢性の高いと考えられる顔料が最終的な本発明の親水性色素としても優れた耐光性をもたら

す。したがって、好ましい顔料としては、上記連結基の導入可能な置換位置を有し、高耐光性を有している高級顔料として分類されている顔料あるいは高級顔料類似の化学構造を基本骨格として有する有色化合物を中心に1種ないし2種以上の顔料分子が選択される。

#### 【0008】

たとえば、フタロシアニン系としては銅フタロシアニンブルー（C. I. ピグメントブルー15）、アルミニウムフタロシアニンブルー、無金属フタロシアニン（C. I. ピグメントブルー16）、銅フタロシアニン部分ブロム化グリーン、銅フタロシアニン部分クロル化グリーンなど；アンスラキノン系としてはフタロイルアミドイエロー（C. I. ピグメントイエロー123）、フラバンスロン（C. I. ピグメントイエロー24）、アントラピリミジンイエロー（C. I. ピグメントイエロー108）、C. I. バットイエロー48、ピランスロンオレンジ（C. I. ピグメントオレンジ40）、C. I. ピグメントレッド177、ジプロモアントアントロン（C. I. ピグメントレッド168）、インダンスロンプルー（C. I. ピグメントブルー60）など；ペリレン系としてはペリレンレッド189（C. I. ピグメントレッド189）、ペリレンレッド190（C. I. ピグメントレッド190）、C. I. ピグメントレッド149、など；ペリノン系としてはペリノンオレンジ（C. I. ピグメントオレンジ43）ペリレンレッド（C. I. ピグメントレッド194）など；ジオキサジン系としてはジオキサジンバイオレット（C. I. ピグメントバイオレット23）など；キナクリドン系としてはキナクリドンレッド（C. I. ピグメントバイオレット19）、キナクリドンマゼンタ122（C. I. ピグメントレッド122）、ジクロロキナクリドン（C. I. ピグメントレッド209）など；ジケトピロロピロール系としてはジケトピロロピロールレッド（C. I. ピグメントレッド254および255）；インジゴ・チオインジゴ系としてはチオインジゴレッド（C. I. ピグメントレッド87）、チオインジゴマゼンタ（C. I. ピグメントレッド87）、ジクロルジメチルチオインジゴ（C. I. ピグメントバイオレット36）；、キノフタロン系としてはキノフタロンイエロー（C. I. ピグメントイエロー138）；イソインドリノン系としてはイソインドリノンイエロー（C. I.

ピグメントイエロー 139)、C. I. ピグメントイエロー 109 など; 金属錯体系としてはニッケルニトロソイエロー (C. I. ピグメントイエロー 153) など、及び上記の各系統の高級顔料に類似の化学構造を基本骨格として有する化合物が挙げられる。

#### 【0009】

本発明の共鳴遮断連結基は、上記の顔料分子構造に親水性基を導入させる連結基であると共にスルホン基やカルボキシル基などの水溶性基が顔料分子構造に影響を与えて pH の変化による色相の変化や色素の耐光堅牢性の低下などをもたらすことを遮断する機能を有させたことに特徴を有する。たとえばアルキレン基 (好ましくは炭素数 1~30)、s-トリアジニル基、s-トリアジニルー (2, 4-) ジアミノ基、s-トリアジニルー (2, 4-) ジオキシ基、s-トリアジニルー (2-) アミノ- (4-) オキシ基、s-トリアジニルー (2, 4-) ジアミノアルキル基、s-トリアジニルー (2-) アミノアルキルー (4-) オキシ基などから選ばれたの共鳴遮断連結基である。

#### 【0010】

親水性化合物残基とは、従来公知のアニオン性、カチオン性及び／又はノニオン性の親水基を有する反応性化合物の残基である。たとえばカルボキシル基、スルホン基、硫酸エステル基、燐酸エステル基などのアニオン性親水基、1級~3級アミノ基、第4級アンモニウム基などのカチオン性親水基、アルコール性水酸基、ポリエチレングリコール基、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル基などのノニオン性の親水基、ポリエチレングリコールモノフタレート、ポリエチレングリコールモノサルフェート、ポリエチレングリコールモノホスフェートなどのアニオン・ノニオン性の親水基などを有する反応性化合物の残基である。

#### 【0011】

顔料分子構造に導入される共鳴遮断連結基を介して上記した親水性基を連結した残基の例としては例えば下記のような残基が挙げられる。

(1) 連結基がアルキレン基である親水性基を連結した残基;

トリメリット酸モノアミドメチル基のジナトリウム塩、フタル酸モノアミドメチル基のモノナトリウム塩、カルボキシメチルアミノメチル基のナトリウム塩、ジ

(カルボキシメチル) アミノメチル基のジナトリウム塩、グルタミン酸に由来するグルタル酸-1-イミノメチル基のジナトリウム塩、アスパラギン酸に由来するコハク酸-1-イミノメチル基のジナトリウム塩、トリメリット酸モノアミドエチル基のジナトリウム塩、フタル酸モノアミドエチル基のモノナトリウム塩、トリメリット酸モノアミドプロピル基のジナトリウム塩、フタル酸モノアミドプロピル基のモノナトリウム塩、スルホコハク酸モノアミドメチル基のジナトリウム塩、スルホフタル酸モノアミドメチル基のジナトリウム塩、トリメリット酸(メトキシポリエチレングリコールモノエステル) モノアミドメチル基のモノナトリウム塩など。

#### 【0012】

(2) 連結基が s-トリアジニル基である親水性基を連結した残基;

4, 6-ビス(3', 4'-ジカルボキシフェニレンアミノ)-s-トリアジニル-2-アミノ基のテトラナトリウム塩、4, 6-ビス(4'-カルボキシフェニレンアミノ)-s-トリアジニル-2-アミノ基のジナトリウム塩、4, 6-ビス(カルボキシメチルアミノ)-s-トリアジニル-2-アミノ基のジナトリウム塩、4, 6-ビス[ジ(カルボキシメチル)アミノ]-s-トリアジニル-2-アミノ基のテトラナトリウム塩、4, 6-ビス(プロピオン酸-1-アミノ)-s-トリアジニル-2-アミノ基のジナトリウム塩、4, 6-ビス(グルタル酸-1-アミノ)-s-トリアジニル-2-アミノ基のテトラナトリウム塩、4, 6-ビス(コハク酸-1-アミノ)-s-トリアジニル-2-アミノ基のテトラナトリウム塩、4, 6-ビス(スルホエチルアミノ)-s-トリアジニル-2-アミノ基のジナトリウム塩、4, 6-ビス(N-メチルスルホエチルアミノ)-s-トリアジニル-2-アミノ基のジナトリウム塩、4, 6-ビス(ポリオキシエチレンアミノ)-s-トリアジニル-2-アミノ基、4, 6-ビス(3', 4'-ジカルボキシフェニレンアミノ)-s-トリアジニル-2-オキシ基のテトラナトリウム塩、4, 6-ビス(カルボキシメチルアミノ)-s-トリアジニル-2-オキシ基のジナトリウム塩、4, 6-ビス(3', 4'-ジカルボキシフェニレンアミノ)-s-トリアジニル-2-アミノメチル基のテトラナトリウム塩、4, 6-ビス[ジ(カルボキシメチル)アミノ]-s-トリアジニル-

2-アミノメチル基のテトラナトリウム塩などが挙げられる。

#### 【0013】

本発明の、顔料分子構造に上記のような親水性基を結合した共鳴遮断連結基を結合した親水性色素の合成方法としては例えば下記のような方法が挙げられる。

(1) 顔料分子あるいはその誘導体に共鳴遮断連結基を形成する多官能性反応性化合物を反応させ、次いでそれと反応する親水性化合物（あるいは潜在性親水基を有する親水性化合物の前駆体）を反応させ、前駆体の場合は更に潜在性親水基を親水基に変えて、合成する方法、

(2) 親水性化合物あるいはその前駆体を共鳴遮断連結基を形成する多官能性反応性化合物に反応させ、次いでそれを顔料分子あるいはその誘導体に反応させて合成する方法、

(3) 親水性化合物あるいはその前駆体を、共鳴遮断連結基を形成する多官能性反応性化合物を介して顔料分子の中間体あるいはその誘導体に反応させ、次いで得られた親水性基を結合した顔料中間体を顔料分子構造に合成反応させる方法などが挙げられる。

#### 【0014】

上記の各製造方法の例を具体的に説明する。

(1) の方法、即ち共鳴遮断連結基を介して親水性化合物を反応させて合成する親水性色素の合成例を述べる。

たとえば、予めシアヌルクロライドに2モル当量のイミノジ酢酸、1モル当量のアンモニアを反応させた構造の2-アミノ-4, 6-ビス（ジカルボキシアミノ）-s-トリアジンを合成する。銅フタロシアニンブルー顔料を濃硫酸に溶解し、パラホルムアルデヒドを反応させてメチロール体を合成する。次いで上記で得た2-アミノ-4, 6-ビス（ジカルボキシアミノ）-s-トリアジンを反応させ、4', 6'-ビス（ジカルボキシアミノ）-s-トリアジニルアミノメチル銅フタロシアニンを合成する。カルボン酸基を水酸化ナトリウム水溶液で中和することによって4', 6'-ビス（ジカルボキシアミノ）-s-トリアジニルアミノメチル銅フタロシアニンナトリウム塩が得られる。上記親水性色素において、s-トリアジニルアミノメチル基が共鳴遮断連結基を形成し、カルボキシアミ

ノ残基が親水基であるカルボン酸ナトリウム塩基を連結し顔料分子構造を可溶化させる機能を有する。4', 6'-ビス(ジカルボキシアミノ)-s-トリアジニルアミノメチル基の個数は反応させるモル比によって変えられる。銅フタロシアニンの場合には可溶化するには分子あたり平均凡そ3個ないし4個以上のカルボン酸ナトリウム塩の置換基が必要である。他の顔料分子についても同様に反応させ、合成することが出来る。

#### 【0015】

(2)の方法、即ち親水性化合物(又は親水性化合物の前駆体)残基を連結した共鳴遮断性反応性化合物を顔料分子に反応させる親水性色素の合成例を述べる。

たとえば、トリメリット酸イミドにホルムアルデヒドを反応させてメチロール体を合成する。銅フタロシアニンプール顔料を濃硫酸に溶解し、トリメリット酸イミドのメチロール体を反応させ、トリメリット酸イミドメチル銅フタロシアニンを合成する。イミド基を水酸化ナトリウム水溶液で加水分解することによってトリメリット酸アミドメチル銅フタロシアニンナトリウム塩が得られる。上記親水性色素において、メチレン基が共鳴遮断連結基を形成し、トリメリット酸アミド(ジカルボキシア安息香酸アミド)残基が親水基であるカルボン酸ナトリウム塩基を連結し顔料分子構造を可溶化させる機能を有する。トリメリット酸アミドメチレン残基の個数は反応させる原料のモル数によって変えられる。潜在性親水基を有する前駆体の潜在性親水基としてはたとえば、カルボン酸低級アルキル(C1~C3)エステル基、カルボン酸アミド基などが挙げられる。他の顔料分子についても同様に反応させ、合成することが出来る。

#### 【0016】

また、別の合成例として、たとえば、シアヌルクロライドに2モル当量のイミノジ酢酸(あるいはそのジメチルエステル)を反応させ、2-クロルー4, 6-ビス(ジカルボキシアミノ)-s-トリアジン(あるいはそのジメチルエステル)を合成する。得られたトリアジン誘導体の塩素基をアミノ基を有する顔料、たとえばピグメントレッド177のアミノ基に反応させ、赤色の親水性色素を得る。また、ペリレンテトラカルボン酸ビス(アミノフェニルイミド)のアミノ基に

反応させ、(ジメチルエステルの場合は更に加水分解して) 赤色の親水性色素を得る。上記親水性色素において s-トリアジニルアミノ基が共鳴遮断連結基を形成し、カルボン酸ナトリウム塩の基を連結し顔料分子構造を可溶化させる機能を有する。

#### 【0017】

(3) 親水性化合物(又は前駆体) 残基を共鳴遮断基を介して結合した顔料分子の中間体を顔料分子構造に合成させることによる親水性色素の合成例を述べる。

たとえば、2, 4-ビス(ジカルボキシアミノ)-6-(アミノ) フェニルアミノ-s-トリアジンをペリレンテトラカルボン酸無水物に反応させ、赤色の親水性色素を得る。また、2', 4'-ビス(ジプトキシカルボニルアミノ)-s-トリアジニル-6'-(4-アミノ) フタロジニトリルとフタロジニトリルをモル比 2:2 で塩化銅と共にフタロジニトリル法に準じて反応させて、銅フタロシアニン誘導体を得る。それをアルカリ加水分解して 2', 4'-ビス(ジカルボキシアミノ)-s-トリアジニル-6'-(4-アミノ) 銅フタロシアニンのナトリウム塩を得る。上記親水性色素において s-トリアジニルアミノ基が共鳴遮断連結基を形成し、カルボン酸ナトリウム塩の基を連結し顔料分子構造を可溶化させる機能を有する。

#### 【0018】

本発明の画像記録用水性着色組成物、特にインクジェットプリンター用インクとしては、シアン、マゼンタ、イエロー色の 3 色インクの場合、更にスカイブルー、ピンク色を加えた 5 色インク、3 色インクにオレンジ、グリーン、バイオレット色インクを加えた 6 色インク、それらにブラックインクを加えたインクの組合せが使用され、前記の顔料群からそれぞれ選択して合成された親水性色素のインクが使用される。

#### 【0019】

本発明の画像記録用水性着色組成物中における親水性色素の含有量は印字画像の発色濃度、彩度、光沢などの印字画質を十分に満足させ、乾燥性、擦過性などの堅牢性を満足させることなどで適正濃度があり、また、水性画像記録用インク

としての粘度および保存安定性を満足させることも重要なファクターである。これらの点から全インク組成物に対して0.5～20重量%、好ましくは1～10重量%であることが好ましい。

#### 【0020】

また、本発明では、耐摩擦性などの物性、印字のシャープさや光沢などの印字品質の更なる向上の為に必要に応じて親水性重合体を使用してもよい。この場合、水性画像記録用インクに使用される従来公知のアルカリ可溶性重合体を使用するのが好ましい。好ましいアルカリ可溶性重合体は、画像記録用親水性色素の溶解助剤とバインダーの両方の作用を有し、濃厚溶液中、または記録インク中に溶解させた画像記録用親水性色素の溶解安定性を保ち、かつ被記録物に付着した画像記録用親水性色素を固着させる作用を有する。アルカリを溶解させた水溶液に可溶性重合体であれば特に限定されないが、重量平均分子量が50,000以下、好ましくは、40,000以下の重合体を使用するのが、画像記録用親水性色素の溶解安定性の点からも好ましい。

#### 【0021】

具体的には、(メタ)アクリル酸、クロトン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸、それらのエチレングリコールエステル、ポリエチレングリコールエステル、アルコキシポリエチレングリコールエステルなど、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和2塩基酸及びそれらのハーフアルキル(C1～C18)エステル、ハーフアミド、ジ(エチレングリコールモノエステル)、ジ(ポリエチレングリコールモノエステル)、ジ(アルコキシポリエチレングリコールエステル)など、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸などの親水性単量体と、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのスチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、(メタ)アクリル酸の脂肪族、脂環式、芳香族アルコール(C1～C30)エステル、アルコキシ(C1～C4)アルキル(C2～C4)エステルなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族、脂環式、芳香族アルコールエステルなど、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和2塩基酸の脂肪族、脂環式、芳香族アルコール(C1～C30)ジエステル等、酢酸ビニル、ブタジエン、イソプレン、エチレン、プロピレン、ブチレンなどから選ばれた疎水性単



量体とからなる親水性ランダム共重合体、親水性グラフト共重合体あるいは親水性ブロック共重合体等が挙げられる。上記において更に、任意に用いられるモノマーとしては、(メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクリルアミド、N-メチロール(メタ) アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等が挙げられる。親水性重合体の含有量は画像記録用親水性色素に対して5~100重量%が好ましく、さらに好適には8~50重量%である。

この樹脂を水性媒体に可溶化するために使用するアルカリであるが、特に限定されないが、例えばアンモニア、第一級、第二級もしくは第三級の有機アミン(塩基性含窒素複素環化合物を含む)、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化アルカリ金属からなる群から選ばれる化合物が好ましい。

#### 【0022】

本発明で使用する好適な水性媒体は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒であり、水としては、イオン交換水(脱イオン水)を使用するのが好ましい。なお、記録液中の水の含有量は、通常10~70重量%、好ましくは20~50重量%の範囲である。また、水溶性有機溶剤としては、乾燥防止機能や溶解促進などのために使用され、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、グリセリン等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレンポリオール類、エチレングリコールモノアルキル(C1~C4)エーテル、ジエチレングリコールアルキル(C1~C4)エーテル、トリエチレングリコールモノアルキル(C1~C4)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類：N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等である。乾燥性のコントロールあるいは親水性重合体など添加する材料の溶解性の向上などのためn-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類が必要に応じて添加される。本発明におけるインクは、上記の成分の他に必要に応じて所望の物性値をもつインクとするために上記以外の界面活性剤、消泡剤、防腐剤等を添加することができる。さらにノズル乾燥防

止剤として尿素、チオ尿素、エチレン尿素またはそれらの誘導体を含有することもできる。

#### 【0023】

本発明の親水性色素の溶解に使用する溶解装置は、一般に使用される溶解装置なら如何なるものでもよいが、例えば攪拌機の付いた加熱、冷却の出来る溶解槽、攪拌機コンデンサーなどの付いた反応装置等の従来公知の溶解装置により溶解処理することが出来る。溶解後、フィルターや遠心分離機等で未溶解成分を除去する等の手法を用いても良い。

また、本発明の親水性色素インクと、従来使用されている微粒子化した顔料の水性微分散液、やスルホン化した顔料、特にスルホン化したカーボンプラック顔料（特開2003-165926公報参照）を混合して混色したり、あるいは4色ないし7色インキの内の一色ないし複数色のインクとして使用し、セットインクとして併用しても良い。

#### 【0024】

本発明の水性画像記録用着色組成物は、色濃度、彩度などの発色性に優れ、印字品質に優れ、特に印字ヘッドからインク液滴を飛翔させて記録を行うインクジェット記録方式に適した水性画像記録用インクである。

また、湿式電子印刷用湿式現像剤、や水性グラビヤインク、水性フレキシインクなどの印刷インク、紙用の着色剤、織布用の捺染剤などの水性着色剤としても好適である。

#### 【0025】

##### 【実施例】

次に具体的な実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。尚、文中の部及び%は特に断りのない限り重量基準である。

##### <実施例1>

##### (a) 画像記録用親水性色素溶液の調製

トリメリット酸イミドを濃硫酸に溶解し、1.2倍当量のパラホルムアルデヒドを反応させてメチロール体を合成する。そこに銅フタロシアニンブルー顔料（C. I. ピグメントブルーー15）を添加、溶解し、トリメリット酸イミドのメ

チロール体を反応させ、大量の水水中に析出し、濾過、洗浄し、トリメリット酸イミドメチル銅フタロシアニンを得た。次いで、水酸化ナトリウム水溶液を加えて加水分解反応を行なった。不溶解分を濾別、除去した。得られたトリメリット酸アミドメチル銅フタロシアニンナトリウム塩の青色水溶液を希酢酸を加えて酸性にして再析出させ、水洗、乾燥して銅フタロシアニンのトリメリット酸モノアミドメチル誘導体を得た。置換度は凡そ 2.5 であった。(以下、青色顔料誘導体-1 と称する。)

同様にして、銅フタロシアニンブルー顔料に代えて、キナクリドン顔料 (C. I. ピグメントバイオレット-19) を反応させてキナクリドンのトリメリット酸モノアミドメチル誘導体を得た。(以下、赤色顔料誘導体-1 と称する。)

同様にして、フラバンスロン顔料 (C. I. ピグメントイエロー-24) を反応させてトリメリット酸モノアミドメチル誘導体を得た。(以下、黄色顔料誘導体-1 と称する。)

#### 【0026】

##### (b) インクジェットプリンター用インクの調製

青色顔料誘導体-1 の乾燥物を 10 部とり、ほぼ当量の水酸化ナトリウムを含むアルカリ水溶液 80 部に添加し攪拌した。pH を見ながらアルカリ水溶液を加え、1 時間攪拌し、溶解した。溶解後 pH を 8.0 ~ 8.5 に調整し、遠心分離処理し、濃度を 10% に調整した。上記で得た 10% 青色色素水溶液 60 部に対し、エチレングリコール 10 部、グリセリン 20 部、サーフィノール 82 (エア・プロダクツ社製) 1 部、水 9 部の混合液 40 部を加え、十分攪拌した後、ポアサイズ 5 ミクロンのメンブランフィルターで濾過を行い、インクジェットプリンター用シアン色インクを得た。

同様にして、上記の青色顔料誘導体-1 に代えて赤色顔料誘導体-1 及び黄色顔料誘導体-1 を使用して 10% マゼンタ色色素水溶液及び 10% イエロー色色素水溶液をつくり、インクジェットプリンター用マゼンタ色インク及びイエロー色インクを調製した。

#### 【0027】

##### (c) インクジェットプリンター用インク評価

上記 (b) で得られたインクをインクカートリッジに充填し、インクジェットプリンターによりインクジェット用光沢紙 Photolike QP (コニカ社製) にベタ印刷を行った。1 日、室内に放置後、マクベス RD-914 (マクベス社製) を用いて光学濃度を、色彩色差計 (CR-321、ミノルタ社製) を用いて彩度を、micro-TRI-gloss (BYK 写真) を用いて 60° グロスをそれぞれ測定した。また、縦、横の直線を印刷し、ヨレの度合いを目視により観察し、印字品質の評価とした。さらに耐光性を評価するため印刷物を耐光性促進試験装置 (アイスーパー UV テスター; 岩崎電気社製) により照射強度 60 mW/cm<sup>2</sup>、温度 63℃ で 15 時間紫外線照射を行い、試験前後の光学濃度、彩度を測定した。

## 【0028】

表 1

実施例 1 のインク			シアン色	マゼンタ色	イエロー色
印字画像性能	印字画質	光学濃度	2.55	1.92	2.04
		彩度	60.8	76.2	90.5
		印字ヨレ	◎	◎	◎
		60° グロス	99	105	103
	画像堅牢性	光学濃度	2.50	1.33	1.85
		彩度	55.4	56.4	70.6

印字ヨレ評価 ◎: ヨレなし  
 ○: ほとんどヨレなし  
 ×: ヨレあり

## 【0029】

## 比較例 1

市販の染料インクを用いて実施例 1 (c) と同様なインク評価を行い、結果を表 2 に記した。

## 【0030】

表2

実施例1のインク			シアン色	マゼンタ色	イエロー色
印字画像性能	印字画質	光学濃度	2.51	2.06	2.24
		彩度	55.3	83.4	118
		印字ヨレ	◎	◎	◎
		60° グロス	45	52	53
	画像堅牢性	光学濃度	2.29	0.21	0.90
		彩度	49.4	12.8	62.2

印字ヨレ評価 ◎：ヨレなし  
 ○：ほとんどヨレなし  
 ×：ヨレあり

## 【0031】

表1、2から明らかなように、本発明によるインクは、印字品質において光学濃度、彩度、印字ヨレ等は市販の染料インクと同等であり、印刷物のグロスと画像堅牢性である耐光性が染料インクに比べ極めて優れていた。

## 【0032】

## &lt;実施例2&gt;

## (a) (画像記録用親水性色素溶液の調製)

銅フタロシアニンプール顔料を濃硫酸に溶解し、2倍当量のパラホルムアルデヒドを反応させてメチロール体を合成する。次いで2-アミノ-4,6-ビス(ジカルボキシアミノ)-s-トリアジンを反応させ、4',6'-ビス(ジカルボキシアミノ)-s-トリアジニルアミノメチル銅フタロシアニンを合成する。カルボン酸基を水酸化ナトリウム水溶液で中和し、溶解させ、不溶解分を濾別、除去した。次いで、得られた4',6'-ビス(ジカルボキシアミノ)-s-トリアジニルアミノメチル銅フタロシアニンナトリウム塩の青色水溶液を希酢酸を加えて酸性にして再析出させ、水洗、乾燥して4',6'-ビス(ジカルボキシアミノ)-s-トリアジニルアミノメチル銅フタロシアニンを得た。置換度は凡そ1.5であった。(以下、青色顔料誘導体-2と称する。)

同様に、銅フタロシアニンプール顔料に代えて、キナクリドン顔料（C. I. ピグメントバイオレット-19）を反応させてキナクリドンの4', 6'-ビス（ジカルボキシアミノ）-s-トリアジニルアミノメチル誘導体を得た。（以下、赤色顔料誘導体-2と称する。）同様に、フラバンスロン顔料（C. I. ピグメントイエロー-24）を反応させて4', 6'-ビス（ジカルボキシアミノ）-s-トリアジニルアミノメチル誘導体を得た。（以下、黄色顔料誘導体-2と称する。）

### 【0033】

#### （b）インクジェットプリンター用インクの調製

青色顔料誘導体-2の乾燥物20部をほぼ当量の水酸化ナトリウムを含むアルカリ水溶液80部に添加し攪拌した。pHを見ながらアルカリ水溶液を加え、1時間攪拌し、溶解した。溶解後pHを8.0~8.5に調整し、遠心分離処理し、濃度を15%に調整した。上記で得た15%青色色素水溶液60部に対し、エチレングリコール10部、グリセリン20部、サーフィノール82（エア・プロダクツ社製）1部、水9部の混合液40部を加え、十分攪拌した後、ポアサイズ5ミクロンのメンブランフィルターで濾過を行い、インクジェットプリンター用シアン色インクを得た。

同様に、上記の青色顔料誘導体-2に代えて赤色顔料誘導体-2及び黄色顔料誘導体-2を使用して15%マゼンタ色色素水溶液及び15%イエロー色色素水溶液をつくり、インクジェットプリンター用マゼンタ色インク及びイエロー色インクを調製した。

### 【0034】

#### （c）インクジェットプリンター用インク評価

上記（c）で得られたインクを実施例1に記した方法により評価し、結果を表3に記した。

## 【0035】

表3

実施例2のインク			シアン色	マゼンタ色	イエロー色
印字画像性能	印字画質	光学濃度	2.23	2.03	2.16
		彩度	62.5	80.4	92.4
		印字ヨレ	◎	◎	◎
		60° グロス	100	99	96
	画像堅牢性	光学濃度	1.90	1.70	1.86
		彩度	55.4	50.2	68.3

印字ヨレ評価 ◎：ヨレなし  
 ○：ほとんどヨレなし  
 ×：ヨレあり

## 【0036】

表3から明らかなように、実施例2では、本発明によるインクは、印字品質において光学濃度、彩度、印字ヨレ等は市販の染料インクと同等であり、印刷物のグロスと画像堅牢性である耐光性が染料インクに比べ極めて優れていた。

## 【0037】

## 【発明の効果】

本発明の方法により製造された画像記録用色素は顔料分子構造に共鳴遮断連結基を介して親水性基を連結した親水性色素なので水媒体に充分溶解し、画像記録用水性着色組成物、特にインクジェットプリンター用の水性画像記録用インクとして、彩度、光沢、濃度などの印字画質が良好であり、耐光性などの画像堅牢性に優れ、また、画像記録用インクとしても長期保存性、機上安定性などの物性に優れた水性画像記録用着色組成物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 画像記録用水性着色組成物、特にインクジェットプリンター用水性画像記録用インクにおいて、彩度、光沢、濃度等の印字画質が良好で、耐光性等の画像堅牢性に優れ、画像記録用インクとしても長期保存性、機上安定性等の物性に優れた画像記録用着色組成物の提供。

【解決手段】 色素と媒体よりなる画像記録用水性着色組成物に使用される色素が、式（１）で表される顔料分子構造に親水性基を連結した親水性色素であり、式（１）において「顔料分子構造」はそれ自身親水性基を有しない疎水性色素分子の残基を示し、「共鳴遮断連結基」は該顔料分子構造と親水基を連結すると共に該顔料分子構造に「親水性基」の影響を遮断する機能を有する残基であり、「親水性化合物残基」はアニオン性、カチオン性及び／又はノニオン性の親水基を有する反応性化合物の残基である画像記録用親水性色素。

「顔料分子構造」－「共鳴遮断連結基」－「親水性化合物残基」 （１）

【選択図】 なし



【書類名】 手続補正書  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003-167523  
【補正をする者】  
【識別番号】 000002820  
【氏名又は名称】 大日精化工業株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100081787  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小山 輝晃  
【手続補正1】  
【補正対象書類名】 特許願  
【補正対象項目名】 発明者  
【補正方法】 変更  
【補正の内容】  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内  
【氏名】 中村 道衛  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内  
【氏名】 小磯 英之  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内  
【氏名】 坂井 尚之  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内  
【氏名】 座間 義之  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内  
【氏名】 野上 敦  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内  
【氏名】 嶋中 博之  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内  
【氏名】 佐々木 誠七  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内  
【氏名】 西勝 宏明  
【その他】 発明者の氏名を「小磯 英之」とすべきところ、「小磯 英之」とタイプミスしてしまいました。発明者の記載についての誤記の

訂正を致しますので、よろしくお願い申し上げます。

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-167523
受付番号	50400983839
書類名	手続補正書
担当官	岩谷 貴志郎 7746
作成日	平成16年 6月17日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成16年 6月11日
【補正をする者】	
【識別番号】	000002820
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
【氏名又は名称】	大日精化工業株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100081787
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋小伝馬町16番8号 共同ビ ル 小山特許事務所
【氏名又は名称】	小山 輝晃

特願 2 0 0 3 - 1 6 7 5 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 8 2 0 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番 6 号
氏 名	大日精化工業株式会社